

WO 00-000,554 A1

Job No.: 5000-84221

Ref.: HELEN O'CONNOR

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Co.
910 West Avenue, Austin, Texas, 78701

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 00/00554 A1

| | |
|--|-----------------|
| International Patent Classification ⁷ : | C 09 D 1/00 |
| | C 03 C 17/00 |
| | C 09 K 3/18 |
| | C 08 J 7/06 |
| International Filing No.: | PCT/EP99/04179 |
| International Filing Date: | June 17, 1999 |
| International Publication Date: | January 6, 2000 |
| Priority | |
| Date: | June 30, 1998 |
| Country: | DE |
| No.: | 198 29 163.9 |

COATING AGENT AND THE USE THEREOF

| | |
|---|--|
| Inventor and Inventor/Applicant (only for US): | Peter Bier [DE/DE] Bethelstrasse 27 D-47800 Krefeld (DE) |
| Applicant (for all designated states except US): | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE] D-51368 Leverkusen (DE) |
| Agent: | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT D-51368 Leverkusen (DE) |
| Designated States: | AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, |

MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent
(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL,
SZ, UG, ZW), Eurasian Patent (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European Patent (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Published
With International Search Report.

//insert English abstract//

FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

| | | | | | |
|----|--------------------|----|----------------------|----|---------------------|
| AL | Albania | KE | Kenya | TG | Togo |
| AM | Armenia | KG | Kyrgyzstan | TJ | Tajikistan |
| AT | Austria | KP | Democratic People's | TM | Turkmenistan |
| AU | Australia | | Republic of Korea | TR | Turkey |
| AZ | Azerbaijan | KR | Republic of Korea | TT | Trinidad and Tobago |
| BA | Bosnia-Herzegovina | KZ | Kazakhstan | UA | Ukraine |
| BB | Barbados | LC | Saint Lucia | UG | Uganda |
| BE | Belgium | LI | Liechtenstein | US | United States of |
| BF | Burkina Faso | LK | Sri Lanka | | America |
| BG | Bulgaria | LR | Liberia | UZ | Uzbekistan |
| BJ | Benin | LS | Lesotho | VN | Vietnam |
| BR | Brazil | LT | Lithuania | YU | Yugoslavia |
| BY | Belarus | LU | Luxembourg | ZW | Zimbabwe |
| CA | Canada | LV | Latvia | | |
| CF | Central African | MC | Monaco | | |
| | Republic | MD | Republic of Moldavia | | |
| CG | Congo | MG | Madagascar | | |
| CH | Switzerland | MK | Macedonia (former | | |
| CI | Côte d'Ivoire | | Yugoslavian Republic | | |
| CM | Cameroon | | of Macedonia) | | |
| CN | China | ML | Mali | | |
| CU | Cuba | MN | Mongolia | | |
| CZ | Czech Republic | MR | Mauritania | | |
| DE | Germany | MW | Malawi | | |
| DK | Denmark | MX | Mexico | | |
| EE | Estonia | NE | Niger | | |
| ES | Spain | NL | Netherlands | | |
| FI | Finland | NO | Norway | | |
| FR | France | NZ | New Zealand | | |
| GA | Gabon | PL | Poland | | |
| GB | United Kingdom | PT | Portugal | | |
| GE | Georgia | RO | Romania | | |
| GH | Ghana | RU | Russian Federation | | |
| GN | Guinea | SD | Sudan | | |
| GR | Greece | SE | Sweden | | |
| HU | Hungary | SG | Singapore | | |
| IE | Ireland | SI | Slovenia | | |
| IL | Israel | SK | Slovakia | | |
| IS | Iceland | SN | Senegal | | |
| IT | Italy | SZ | Swaziland | | |
| JP | Japan | TD | Chad | | |

The present invention relates to coating agents and their use for the manufacture of transparent, water dispersing coatings on shaped bodies made of thermoplastic synthetic products or of glass.

The term "water dispersing" refers to the property of a surface of forming a marginal angle of less than 20° with a water drop applied to the surface. Accordingly, a water spreading coating is a coating which produces this property of a surface.

Shaped bodies with a water dispersing surface have the property that water which is applied to their surface does not contract to form drops which are separate from each other, rather the drops spread out and as they come in contact they flow together to form a closed layer. As a result, an improved reflection of light is achieved on the surface which has been wetted with water as well as a better light transmissibility in the case of transparent shaped bodies. In addition, it is more difficult for water to drip off from the bottom side of the shaped body. These so-called antidrop properties which inhibit drop formation are required in particular for different vitrification materials made of inorganic glasses (hereafter referred to as glass for short) or of thermoplastic synthetic products. In this context it is required that condensation water or precipitation water which separates on the materials does not fall off in the shape of a drop, rather it must follow the slope of the material and flow off in a closed layer or at least in the form of interconnected rivulets at the bottom edge.

A water repellent surface presents the opposite behavior to that of the water spreading surface. On water repelling surfaces, water which comes to be applied to such a surface contracts to form drops which are separate from each other.

Numerous attempts are known from the literature to provide water repelling synthetic surfaces with water dispersing films. According to DE-A 21 61 645 such coatings are prepared from a mixed polymer made of alkyl esters, hydroxyalkyl esters and quaternary aminoalkyl esters of acrylic or methacrylic acid and methylol ethers of methacrylamide as crosslinking agent. They first take up water while swelling and gradually are transformed into a water dispersing state. Due to the swelling, the coating however becomes soft and sensitive to mechanical damage.

To improve the mechanical strength of water dispersing coatings, inorganic components, such as colloidal metal oxides, in particular aluminum oxide, or colloidal silicon oxide have been incorporated into coating compositions (EP-A 7 681 877 or EP-A 7 606 193).

To achieve a higher mechanical resistance, coatings with hydrophilic inorganic components in a hydrophilic binder were developed. According to JP-A 76 81 877, polyvinyl chloride films or polymethyl methacrylate films are covered with a coating made of colloidal aluminum oxide as a hydrophilicity imparting, solid-content substance and polyvinyl alcohol and

ammonium polyacrylate as binders. However, this coating as well is sensitive to mechanical stresses in the water-swollen state.

An attempt has also been made to incorporate wetting-promoting agents into the synthetic material itself, of which the shaped body is made. Thus, water dispersing covers for greenhouses and similar humid rooms were prepared according to DE-A 2 017 002 from a synthetic product which contains surfactants, such as polyalkylene glycol. The water dispersing effect of this additive is not sufficient. The resistance to weathering of the synthetic product is also negatively affected.

In JP-A 76 06 193, polymethacrylate plates with a coating consisting of 95 parts of colloidal silicon dioxide and 5 parts of a dispersion of a hydrophobic acrylic resin are proposed as vitrification agents. The adhesion of these coatings is, however, entirely unsatisfactory. This applies especially to the wet state.

A better adhesion of a water dispersing coating on shaped bodies made of a synthetic product is achieved according to EP-A 51 405 with a coating constructed of two layers, where both layers contain colloidal silicon dioxide, a partially hydrolyzed polysiloxane, and polyvinyl alcohol as binder. In the bottom layer, the ratio of silicon to carbon is greater than in the external layer.

To generalize it can be noted that, although a coating with good water dispersion usually can be achieved with strongly hydrophilic coating materials, the coating, as a general rule, is too soft in the swollen state. If one wishes to overcome this drawback by using a stronger crosslinking or a lower hydrophilicity, then the water dispersing effect decreases simultaneously with the mechanical sensitivity. Silicon dioxide and various other oxides of metals or metalloids combine the advantages of high hardness and good wettability by water without swelling, but they present the drawback of not adhering at all.

To the extent that binders are used for anchoring the oxides on the synthetic product surface, the wettability of the oxides and thus the water dispersing effect of the coating decreases, and the drawbacks of the binders become apparent: mechanical sensitivity in the case of a hydrophilic binder and insufficient water dispersion in the case of a hydrophobic binder.

In DE-A 34 00 079 it was proposed to apply, with firm adhesion, to the water repellent surface of a shaped body made of synthetic product, a water dispersing layer which essentially consists entirely of silicon dioxide and other metal oxides having colloidal particle sizes and which itself has an insufficient adhesion to the layer of synthetic product, by means of an adhesive layer made of organic polymers which are water insoluble, essentially not swellable, and which have polar groups.

The use of this adhesive layer or other so-called primer layers to improve the connection of the water dispersing layer to the surface of the synthetic product requires an additional process

step in the coating, and consequently the manufacture of coated shaped bodies becomes more complicated and more expensive.

All the mentioned coating agents present the drawback that they have to be applied from organic solvents.

The present invention is based on the problem of providing coating agents which are suitable for the manufacture of water dispersing transparent coatings on shaped bodies and which present an excellent adhesion without an adhesive layer while simultaneously having a high mechanical resistance.

According to the invention, this problem is solved by making available a coating agent, which is thus the object of the invention, and which contains

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (1)

//insert formula (1), page 4//

wherein

R^1 is a hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

R^2 is hydrogen or a hydrocarbon residue having 1-6 C atoms,

A is a simple bond or a divalent hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

B is a simple bond or a divalent hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

n is equal to 1, 2, 3 or 4, and

M^{n+} is a cation carrying n positive charges,

B) 1-20 parts by weight of a water insoluble oxide or several water insoluble oxides of a metal or a metalloid,

C) 80-100 parts by weight of a mixture of an acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is smaller than 6.

An additional object of the present invention is the use of the coating agent according to the invention for the manufacture of transparent, water dispersing coatings on shaped bodies of any type, preferably shaped bodies made of thermoplastic synthetic products or of glass.

It is possible to manufacture water spreading, transparent coatings on shaped bodies from the coating agents according to the invention. The coatings present an excellent adhesion while at the same time presenting a high mechanical strength. No adhesive layers are needed. An additional advantage of the coating agents according to the invention is that they predominantly

contain water and thus only small quantities of organic solvents. This has economical and ecological advantages.

The compounds represented by the general formula (1), which are used as component A of the coating agent according to the invention, are sulfonodicarboxylic acid diesters. They are used either as free acid (that is $n = 1$ and $M^{n+} = H^+$) or as salts. If salts are used, they can be salts of any cations. Examples are: elemental cations, organic or inorganic molecular cations, or organic or inorganic complex cations. Mixtures of different cations can also be used.

Preferred compounds having the general formula (1) are compounds represented by the general formula (2)

//insert formula (2), page 6//

wherein

R^1 is an aliphatic hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

A is a simple bond or a divalent aliphatic hydrocarbon residue having 1-3 C atoms,

B is a simple bond or a divalent aliphatic hydrocarbon residue having 1-3 C atoms,

n is equal to 1 or 2, and

M^{n+} is a cation carrying n positive charges.

Particularly preferred compounds of formula (1) are compounds represented by the general formula (3)

//insert formula (3), page 7//

wherein

R^1 denotes an aliphatic hydrocarbon residue with 1-30 C atoms,

n is equal to 1 or 2, and

M^{n+} is a cation carrying n positive charges.

Among those, it is preferred to use alkali salts or alkaline earth salts, or their mixtures. Alkali salts are particularly preferred. An example is sulfosuccinic acid bis(2-ethylhexyl ester) sodium salt.

The compounds represented by the general formula (1) can be prepared according to known methods. They are in part commercially available.

The compounds represented by the general formula (1) can be used as pure substance or as a solution in any solvent or solvent mixture for the manufacture of the coating layer. It is preferred to use them as a solution. For example, one can use the commercial product Dapro®U99 manufactured by the Daniel Products Company, Inc., New Jersey, USA. This product is a solution of 40 g of sulfosuccinic acid bis(2-ethylhexyl ester) sodium salt in 43 g of 2-butoxyethanol, 4 g of ethanol, 3 g of water and 10 g of polyethylene glycol-fatty acid ester (mixture based essentially on polyethylene glycol-oleic acid ester, polyethylene glycol-palmitic acid ester and polyethylene glycol-stearic acid ester).

If the compound represented by the general formula (1) is used as a solution for the manufacture of the coating agent according to the invention, the result is that the coating agent contains, besides the mentioned three components A, B and C, additional different substances, namely the solvents of the solution of the compound represented by the general formula (1). The solution of the compound represented by the general formula (1) should preferably have a concentration of 5-95 wt%, more advantageously 10-90 wt%, and particularly advantageously 20-60 wt%.

As water insoluble oxides, according to the invention, of a metal or a metalloid it is preferred to use oxides of elements of main group 3 or 4 or secondary group 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 of the periodic table of the elements. Examples are: aluminum oxide, silicon dioxide, titanium oxide, cerium oxide, zinc oxide, tin oxide, chromium oxide, indium oxide, zirconium oxide and iron oxides as well as pigments, in particular transparent pigments. The oxides according to the invention can contain small quantities of other elements as doping agents.

It is particularly preferred to use oxides of a metal or a metalloid of main group 3 or 4 of the periodic table of the elements. Examples are: aluminum oxide or silicon oxide.

It is particularly preferred to use oxides of a metal or a metalloid of main group 4 of the periodic table of the elements. Among those, silicon dioxide is particularly preferred.

The oxides, according to the invention, of a metal or metalloid are preferably used as a sol, that is as an aqueous colloidal solution which preferably has a concentration of 10-50 wt% of the metal oxide and whose particles on average preferably have a diameter of less than 5 μm .

Advantageously, the average size of the oxide particles in the sol according to the invention is less than 200 nm, particularly advantageously it is in the range of 5-100 nm. The particle size is determined by means of an ultracentrifuge.

The mixture according to the invention of an acid and water has a water content of more than 90%. It is preferred that the water content be more than 95%, and particularly more than 98%. The mixture can contain organic or inorganic acids. It is preferred to use weak acids. Weak acids are acids having a p^k_s of more than 2. It is particularly preferred to use aliphatic carboxylic acids. It is most advantageous to use acetic acid.

The coating agent according to the invention contains 0.005-2 parts by weight, preferably 0.01-0.5 part by weight, and particularly advantageously 0.05-0.4 part by weight of component A.

The coating agent according to the invention contains 1-20 parts by weight, preferably 2-20 parts by weight, particularly advantageously 3-8 parts by weight of component B.

The coating agent according to the invention has a pH less than 6, preferably less than 5.

The coating agents according to the invention can optionally contain other components such as, for example, surfactants and organic solvents to improve the wetting of the substrate as well as flow improvers or defoaming agents.

The manufacture of the coating agent according to the invention is preferably carried out by preparing the sol of the oxide of a metal or a metalloid used in water or by diluting a commercial sol with water to the concentration desired in the coating agent according to the invention, advantageously subsequently adjusting the pH so that it is weakly acidic, for example, by the addition of acetic acid, followed by adding as the coating agent the intended quantity of component A of the coating agent according to the invention.

Advantageously, the coating agent and optionally also the sol of the oxide of a metal or a metalloid used are filtered, so that each composition contains only particles having a particle diameter of preferably less than 5 μm .

The coating agents according to the invention can be applied by any known method to the shaped body to be coated, for example, by brushing, pouring, rolling, spraying or any other known method. It is also possible to coat shaped bodies by immersion into the aqueous coating agents according to the invention, where this method variant is particularly suitable for shaped bodies with hollow spaces, such as, for example, rib-reinforced sandwich panels, because the shaped bodies can also be coated internally in this manner.

For the manufacture of the water dispersing transparent coating on the shaped bodies without using an adhesion promoting layer, the applied coating agent according to the invention is dried at an elevated temperature, preferably 90-155°C, particularly advantageously 110-135°C, and baked. The duration of this drying and baking step depends on the quantity of the coating agent according to the invention that has been applied and, if needed, it can be established by simple tests by a concerned person skilled in the art.

Advantageously, the coating agents according to the invention are applied in quantities of 3-15 g/m², particularly advantageously in quantities of 6-12 g/m², on the shaped body to be coated. The coating of a shaped body made of a synthetic material with the coating agent according to the invention can be carried out after or during its manufacture.

The coating agents according to the invention are suitable for the coating of shaped bodies of any type. Advantageously, shaped bodies made of glass are used. Furthermore it is also advantageous to use shaped bodies made of thermoplastic synthetic materials. It is preferred for the synthetic materials to be transparent and thermoplastic. The shaped bodies concerned are in particular made of polymethyl methacrylate, polystyrene, polyvinylchloride, polyester or polycarbonate, preferably polycarbonate.

Thermoplastic synthetic materials which are suitable for coating are described, for example, in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Handbook of Synthetic Materials], Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna. The synthetic materials can contain additives.

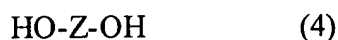
According to the invention it is possible, in particular, to coat any polycarbonate.

Polycarbonates which are suitable according to the invention are both homopolycarbonates and copolycarbonates. A mixture of polycarbonates which are suitable according to the invention can also be used.

The polycarbonates can be replaced in part or completely by aromatic polyester carbonates.

The polycarbonates can also contain polysiloxane blocks. Their manufacture has been described, for example, in US-A 3 821 315, US-A 3 189 662 and US-A 3 832 419.

Preferred polycarbonates are those based on bisphenols having the general formula (4)



wherein Z is a divalent organic residue having 6-30 C atoms, which residue contains one or more aromatic groups.

Examples of bisphenols according to general formula (4) are bisphenols belonging to the following groups:

- dihydroxydiphenyls,
- bis(hydroxyphenyl)alkanes,
- bis(hydroxyphenyl)cycloalkanes,
- bis(hydroxyphenyl) sulfides,
- bis(hydroxyphenyl) ethers,
- bis(hydroxyphenyl) ketones,
- bis(hydroxyphenyl) sulfones,

bis(hydroxyphenyl) sulfoxides and
 α,α' -bis(hydroxyphenyl) diisopropylbenzenes.

Derivatives of the mentioned bisphenols, which can be prepared, for example, by alkylation or halogenation on the aromatic ring of the mentioned bisphenols, are also examples of bisphenols according to general formula (4).

The following compounds, in particular, are examples of bisphenols according to general formula (4):

hydroquinones,
 resorcinol,
 4,4'-dihydroxydiphenyl,
 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methane,
 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfone,
 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzene,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane,
 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexane,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexane,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexane,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane,
 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane,
 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane,
 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane,
 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (i.e., bisphenol A),
 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane,
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane,
 2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane,
 2,4-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane,
 α,α' -bis(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzene,
 α,α' -bis(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzene (i.e., bisphenol M) and
 α,α' -bis(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzene.

Particularly preferred polycarbonates are the homopolycarbonate based on bisphenol A, the homopolycarbonate based on 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane and the copolycarbonate based on bisphenol A and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane.

The described bisphenols according to general formula (4) can be manufactured by known methods, for example, from the corresponding phenols or ketones.

Methods for the manufacture of the mentioned bisphenols are described, for example, in the monograph H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Polymer Reviews, Volume 9, pp. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 and in US-A 3 028 635, in US-A 3 062 781, in US-A 2 999 835, in US-A 3 148 172, in US-A 2 991 273, in US-A 3 271 367, in US-A 4 982 014, in US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, in DE-A 2 063 050, in DE-A 2 036 052, in DE-A 2 211 956, in DE-A 3 832 396, and in FR-A 1 561 518 as well as in Japanese published patents with Application Nos. 62039/1986, 62040/1986 and 105550/1986.

The manufacture of 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane is described, for example, in US-A 4 982 014.

Polycarbonates can be manufactured according to known methods. Suitable methods for the manufacture of polycarbonates are, for example, the manufacture from bisphenols with phosgene by the phase boundary method or from bisphenols with phosgene by the method in homogeneous phase, the so-called pyridine method, or from bisphenol with carbonic esters according to the melt transesterification method. These manufacturing methods are described, for example, in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Polymer Reviews, Volume 9, pp. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964. The mentioned manufacturing methods are also described in D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, pp. 648-718 and in U. Grigo, K. Kirchner and P. R. Müller, "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Volume 3/1, Polycarbonate, Polyacetal, Polyester, Cellulose ester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1992, pp. 117-299.

The melt transesterification method has been described in particular, in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Polymer Reviews, Volume 9, pp. 44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 and in DE-A 1 031 512, US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 and in US-A 5 399 659.

Carbonic diesters, which can be used for the manufacture of polycarbonates according to the melt transesterification method, include, for example, diaryl esters of carbonic acid, where the two aryl residues preferably each have 6-14 C atoms. It is preferred for the diesters of the carbonic acid to be used on the basis of phenol or alkyl-substituted phenol, that is, for example, diphenyl carbonate or dicresyl carbonate.

The polycarbonates which are suitable according to the invention preferably have a weight mean molecular weight (\overline{M}_w) of 10,000-200,000 g/mol, determined, for example, by

ultracentrifugation or light scattering measurement. It is particularly preferred for the polycarbonates to have a weight mean molecular weight of 12,000-80,000 g/mol.

The mean molecular weight of the polycarbonates according to the invention can be adjusted, for example, in a known manner by using an appropriate quantity of chain stoppers.

Suitable chain stoppers are both monophenols and monocarboxylic acids. Suitable monophenols are, for example, phenol, p-chlorophenol, p-tert-butylphenol, cumylphenol or 2,4,6-tribromophenol, as well as long-chained alkylphenols such as, for example, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol or monoalkyl phenols or dialkyl phenols having a total of 8-20 C atoms in the alkyl substituents such as, for example, 3,5-di-tert-butylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecylphenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol or 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol. Suitable monocarboxylic acids are benzoic acid, alkylbenzoic acids and halogen benzoic acids.

Preferred chain stoppers are phenol, p-tert-butylphenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol and cumyl phenol.

The quantity of chain stoppers is preferably 0.5-10 mol% with reference to the sum of the bisphenols used in each case.

The polycarbonates which are suitable according to the invention can be branched, in a known manner, namely preferably by the incorporation of trifunctional or more than trifunctional branching agents. Suitable branching residues are, for example, those with three or more than three phenol groups, or those with three or more than three carboxylic acid groups.

Suitable branching agents are, for example, phloroglucin, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)heptene-2, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)heptane, 1,3,5-tri(4-hydroxyphenyl)benzene, 1,1,1-tri(4-hydroxyphenyl)ethane, tri(4-hydroxyphenyl)phenylmethane, 2,2-bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propane, 2,4-bis(4-hydroxyphenylisopropyl)phenol, 2,6-bis(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propane, hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenyl)terephthalic acid ester, tetra(4-hydroxyphenyl)methane, tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenoxy)methane and 1,4-bis(4',4"-dihydroxytriphenyl)methylbenzene as well as 2,4-dihydroxybenzoic acid, trimesinic acid, cyanuric chloride, 3,3-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, trimesinic acid trichloride and α,α,α' -tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene.

Preferred branching agents are 3,3-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol and 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane.

The quantity of the branching agent optionally to be used is preferably 0.05-2 mol%, with reference to one mol of bisphenols used.

The branching agents can, for example, in the case of the manufacture of the polycarbonate, be generated by the phase boundary method with the bisphenols and the chain stoppers in the aqueous alkaline phase, or they can be added dissolved in an organic solvent,

together with the carbonic acid derivatives. In the case of the transesterification method, the branching agents are preferably dosed together with the dihydroxy aromatics or bisphenols.

To modify the properties, usual additives can be mixed with the polycarbonates according to the invention and/or they can be applied to the surface of the shaped bodies. Examples of usual additives are: fillers, strengtheners, stabilizers (for example, UV stabilizers, thermostabilizers, gamma radiation stabilizers), antistatic agents, flow aids, form removal agents, fire protecting agents, dyes and pigments. The mentioned additives, as well as other suitable additives, are described, for example, in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive [Additives for Synthetic Materials], 3rd edition, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1989.

It is possible to add to the polycarbonates according to the invention other polymers by admixing to produce so-called polymer blends. For example, it is possible to prepare blends of the polycarbonates according to the invention and polyolefins, in particular ABS polymers.

The coating agents according to the invention and the shaped bodies coated therewith can be used, for example, for the manufacture of paneling, for example, for greenhouses.

The invention is further explained in the following examples.

Manufacture of the coating agent

Coating agent A

To 416.7 g of completely deionized water, one adds under stirring 83.3 g of silica sol (Levasil® 300F manufactured by Bayer AG), which had first been filtered through a 5- μ m filter. The aqueous suspension is then adjusted to a pH of 4.8 with 98% acetic acid and reacted with 1.5 g of Dapro® U99 (a solution of 40 g of sulfosuccinic acid bis(2-ethylhexyl ester) sodium salt in 43 g of 2-butoxyethanol, 4 g of ethanol, 3 g of water and 10 g of polyethylene glycol fatty acid ester (mixture substantially based on polyethylene glycol oleic acid ester, polyethylene glycol palmitic acid ester and polyethylene glycol stearic acid ester)).

Levasil® 300F is an anionically stabilized silica sol manufactured by Bayer AG with a mean particle size of 7-8 nm, and a specific surface area of 300 m²/g. Levasil® 300F has a solids content of 30 wt% and a pH of approximately 9.8. It contains a small amount of ≤ 0.2 wt% of formaldehyde against attack by microorganisms.

Coating agent B

The manufacture is carried out analogously to that of coating agent A. However, instead of Dapro® U99, 0.675 g of sulfosuccinic acid bis(2-ethylhexyl ester) sodium salt in 0.825 g of 2-butoxyethanol are added.

Coating agent C

The manufacture is carried out analogously to that of coating agent A. However, instead of the mentioned solution, 0.621 g of sulfosuccinic acid bis(2-ethylhexyl ester) sodium salt, 0.054 g of polyethylene glycol (number mean molecular weight: 1000) in 0.754 g of 2-butoxyethanol and 0.0705 g of ethanol are added.

Coating agent D

The manufacture is carried out analogously to that of coating agent C. Instead of the polyethylene glycol, 0.062 g of polyethylene glycol fatty acid ester (mixture substantially based on polyethylene glycol oleic acid ester, polyethylene glycol palmitic acid ester and polyethylene glycol stearic acid ester) are added.

Coating of hollow chamber plates made of polycarbonates

Hollow chamber plates made of a branched aromatic polycarbonate (relative solution viscosity 1.315 measured with a solution of 0.5 g of polycarbonate in 100 mL of methylene chloride at room temperature), as used for the construction of greenhouses, were coated on one side in each case with the coating agents A-D in the flood process, and then dried for 0.5 h at 130°C. The layer thicknesses were approximately 0.3 μm (thickness measuring device ETA-SD-30, company ETA-Optik; interference method). The coatings had no surface defects and they had no interference pattern. The wetting with water was even. The marginal angle of the water was less than 1°.

Steam test (100°C)

As an additional test, a steam test was carried out. Here the hollow chamber plates were exposed to an enclosed steam atmosphere at a temperature of 100°C. Observations were carried out to determine when the water dispersing effect disappears and when the first formation of drops occurs.

Result:

| | Coating agent | Lifespan of the coating in the steam test |
|--------------------|---------------------------|---|
| Example | A | more than 3 h |
| Comparison example | Copolyacrylate/silica sol | 30 min |

In the case of the comparison example, a clear detachment of the coating with brownish discoloration of the water drops was observed after 30 min.

Model greenhouse test

The coated hollow chamber plates made of polycarbonate were attached at an angle of 60° with the coated side facing downward with respect to the roof of a model greenhouse, so that the water dispersion effect could be compared by observing the formation of drops. In the model greenhouse, water was evaporated by means of a heating source, so that the established temperature was 50°C and the humidity of the air 100%.

The plates were left for 6 h under these conditions, and then heated in a dry heating oven for 4 h at 40°C. Then the procedure was repeated in the model greenhouse and in the heating oven, always alternatingly, until the water dispersing effect disappeared (as was apparent from the formation of drops on the plate).

For comparison, three commercially available hollow chamber plates made of polycarbonate which had a water dispersing coating, as used for the construction of greenhouses, were simultaneously tested.

Results

| | Coating | Lifespan of the coating (in cycles) |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Example 1 | A | >80 |
| Example 2 | B | >80 |
| Example 3 | C | >80 |
| Example 4 | D | >80 |
| Comparison Example 5 | Copolyacrylate/silica sol | >80 |
| Comparison Example 6 | Polyvinylpyrrolidone/silica sol | 15 |
| Comparison Example 7 | Surfactant/silica sol | 15 |

Claims

1. Coating agent containing

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (1)

//insert formula (1), page 22//

wherein

 R^1 is a hydrocarbon residue having 1-30 C atoms, R^2 is hydrogen or a hydrocarbon residue having 1-6 C atoms,

A is a simple bond or a divalent hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

B is a simple bond or a divalent hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

n is equal to 1, 2, 3 or 4, and

 M^{n+} is a cation carrying n positive charges,

B) 1-20 parts by weight of a water insoluble oxide or several water insoluble oxides of a metal or a metalloid,

C) 80-100 parts by weight of a mixture of an acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is less than 6.

2. Coating agent according to Claim 1 containing

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (2)

//insert formula (2), page 23//

wherein

 R^1 is an aliphatic hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

A is a simple bond or a divalent aliphatic hydrocarbon residue having 1-3 C atoms,

B is a simple bond or a divalent aliphatic hydrocarbon residue having 1-3 C atoms,

n is equal to 1 or 2, and

 M^{n+} is a cation carrying n positive charges,

B) 1-20 parts by weight of a water insoluble oxide or several water insoluble oxides of a metal or a metalloid from main group 3 or 4 or from secondary group 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 of the periodic table of the elements,

C) 80-100 parts by weight of a mixture of an acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is less than 6.

3. Coating agent according to Claim 1 containing

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (3)

//insert formula (3), page 24//

wherein

R^1 denotes an aliphatic hydrocarbon residue having 1-30 C atoms,

n is equal to 1 or 2, and

M^{n+} is a cation carrying n positive charges,

B) 1-20 parts by weight of a sol of a water insoluble oxide or several water-insoluble oxides of a metal or a metalloid from main group 3 or 4 of the periodic table of the elements,

C) 80-100 parts by weight of a mixture of a weak acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is less than 6.

4. Coating agent according to Claim 1 containing

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (3)

//insert formula (3), page 25//

wherein

R^1 denotes an aliphatic hydrocarbon residue with 1-30 C atoms,

n is equal to 1 or 2, and

M^{n+} denotes an alkali metal cation (for n = 1) or an alkaline earth metal cation (for n = 2),

B) 1-20 parts by weight of a sol of a water insoluble oxide of a metal or a metalloid from main group 3 or 4 of the periodic table of the elements.

C) 80-100 parts by weight of a mixture of a weak acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is less than 6.

5. Coating agent according to Claim 1 containing

A) 0.005-2 parts by weight of a compound represented by the general formula (5)

//insert formula (5), page 26//

wherein

R^1 is a hydrocarbon residue having 1-30 C atoms, and

M^+ is an alkaline earth cation,

B) 1-20 parts by weight of a sol of a water insoluble oxide of a metal or metalloid from group 4 of the periodic table of the elements,

C) 80-100 parts by weight of a mixture of a weak acid and water, which has a water content of more than 90%,

with the provision that the pH of the coating agent is less than 6.

6. Use of the coating agent according to one of Claims 1-5 for the manufacture of transparent, water dispersing coatings on shaped bodies made of glass.

7. Use of the coating agent according to one of Claims 1-5 for the manufacture of transparent, water dispersing coatings on shaped bodies made of thermoplastic synthetic products.

8. Use according to Claim 7, characterized in that the shaped body is transparent.

9. Use according to Claim 7, characterized in that the shaped body is made of polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinylchloride, polyester or polycarbonate.

10. Use according to Claim 7, characterized in that the shaped body is made of polycarbonate.

//insert English International Search Report, three pages//

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 1/00, C03C 17/00, C09K 3/18, C08J 7/06 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00554 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04179 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 29 163.9 30. Juni 1998 (30.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft; D-51368 Leverkusen (DE). | | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: COATINGS AGENT AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention aims at providing coating agents suitable for producing water-dispersing transparent coatings on shaped bodies exhibiting excellent adhesive strength having no adhesive promoting layer and high mechanical resistance. According to the invention, this is achieved by preparing a coating agent, that is the subject matter of the invention, containing A) 0.005 to 2 parts by weight of a sulfonic acid salt, especially sodium salt of a sulfosuccinic ester; B) 1 to 20 parts by weight of a water-insoluble oxide or several water-insoluble oxides of a metal or a metalloid; C) 80 to 100 parts by weight of an acid and water mixture consisting of more than 90 % water.</p> (57) Zusammenfassung <p>Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel bereitzustellen, die sich zur Herstellung wasserspreitender, transparenter Beschichtungen auf Formkörpern eignen und die eine ausgezeichnete Haftfestigkeit ohne Haftvermittlerschicht bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit aufweisen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Bereitstellung eines Beschichtungsmittels, das somit Gegenstand der Erfindung ist, enthaltend A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile eines Sulfonsäuresalzes, insbesondere des Natriumsalzes eines Sulfonbernsteinsäureesters; B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls; C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Beschichtungsmittel und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungsmittel und deren Verwendung zur
5 Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus Glas.

Unter dem Begriff „wasserspreitend“ wird die Eigenschaft einer Oberfläche verstan-
den, mit einem darauf aufgebrachtten Wassertropfen einen Randwinkel unter 20 Grad
10 zu bilden. Eine wasserspreitende Beschichtung ist demgemäß eine Beschichtung, die diese Eigenschaft einer Oberfläche herbeiführt.

Formkörper mit einer wasserspreitenden Oberfläche haben die Eigenschaft, daß sich
Wasser, welches auf ihre Oberfläche gerät, dort nicht zu voneinander getrennten
15 Tropfen zusammenzieht, sondern daß sich die Tropfen ausbreiten und bei Berührung zu einer geschlossenen Schicht zusammenfließen. Dadurch werden eine verbesserte Lichtreflexion an der mit Wasser befeuchteten Oberfläche und eine bessere Lichtdurchlässigkeit bei durchsichtigen Formkörpern erreicht. Außerdem wird das Abtropfen von Wasser von der Unterseite des Formkörpers erschwert. Diese die Tropfenbildung hemmenden sogenannten Antidrop-Eigenschaften werden insbesondere für
20 verschiedene Verglasungsmaterialien aus anorganischen Gläsern (im folgenden kurz Glas genannt) oder aus thermoplastischen Kunststoffen verlangt. Es ist dort erwünscht, daß das sich daran abscheidendes Kondenswasser oder Niederschlagswasser nicht tropfenförmig abfällt, sondern daß es, dem Gefälle des Materials folgend, in
25 einer geschlossenen Schicht oder wenigstens in zusammenhängenden Bahnen am unteren Rand abfließt.

Das gegenteilige Verhalten zu einer wasserspreitenden Oberfläche zeigt die wasserabstoßende Oberfläche. Auf wasserabstoßenden Oberflächen zieht sich Wasser, das
30 auf eine solche Oberfläche gerät, zu voneinander getrennten Tropfen zusammen.

Aus der Literatur sind zahlreiche Versuche bekannt, wasserabstoßende Kunststoffoberflächen mit wasserspreitenden Schichten zu versehen. Nach DE-A 21 61 645 werden derartige Beschichtungen aus einem Mischpolymerisat aus Alkylestern, Hydroxyalkylestern und quartären Aminoalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und Methylolethern des Methacrylamids als Vernetzungsmittel erzeugt. Sie nehmen
5 zunächst unter Quellung Wasser auf und gehen allmählich in einen wasserspreitenden Zustand über. Infolge der Quellung wird die Beschichtung jedoch weich und empfindlich gegen mechanische Beschädigung.

10 Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit von wasserspreitenden Beschichtungen wurden anorganische Bestandteile, wie kolloidale Metalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, oder kolloidales Siliciumdioxid in die Beschichtungsmassen eingearbeitet (EP-A 7 681 877 oder EP-A 7 606 193).

15 Um eine höhere mechanische Beständigkeit zu erreichen, wurden Beschichtungen mit hydrophilen anorganischen Bestandteilen in einem hydrophilen Bindemittel entwickelt. Nach JP-A 76 81 877 werden Polyvinylchloridfolien oder Polymethylmethacrylatfolien mit einer Beschichtung aus kolloidalem Aluminiumoxid als hydrophilerem, hartem Inhaltsstoff und Polyvinylalkohol und Ammoniumpolyacrylat als
20 Bindemittel überzogen. Auch diese Beschichtung ist jedoch im wassergequollenen Zustand empfindlich gegenüber mechanischen Belastungen.

Es wurde auch schon versucht, benetzungsfreundliche Mittel in das Kunststoffmaterial, aus dem der Formkörper hergestellt wird, selbst einzuarbeiten. So werden wasserspreitende Abdeckungen für Gewächshäuser und ähnliche Feuchträume nach DE-
25 A 2 017 002 aus einem Kunststoff, der oberflächenaktive Mittel, wie Polyalkylenglykol enthält, hergestellt. Die wasserspreitende Wirkung dieses Zusatzes ist nicht ausreichend. Auch wird die Witterungsbeständigkeit des Kunststoffes beeinträchtigt.

30 In JP-A 76 06 193 werden als Verglasungsmittel Polymethacrylatplatten mit einer Beschichtung aus 95 Teilen kolloidalem Siliciumdioxid und 5 Teilen einer Disper-

sion eines hydrophoben Acrylharzes vorgeschlagen. Die Haftung dieser Beschichtung ist jedoch völlig unbefriedigend. Dies gilt vor allem für den feuchten Zustand.

5 Eine bessere Haftung einer wasserspreitenden Beschichtung auf Kunststoffformkörpern wird nach EP-A 51 405 mit einem aus zwei Schichten aufgebauten Überzug erreicht, wobei beide Schichten kolloidales Siliciumdioxid, ein teilhydrolysiertes Polysiloxan und Polyvinylalkohol als Bindemittel enthalten. In der unteren Schicht ist das Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff größer als in der äußeren Schicht.

10 Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß sich mit stark hydrophilen Überzugsmaterialien zwar meist eine Beschichtung mit guter Wasserspreitung erreichen läßt, in aller Regel aber die Beschichtung in gequollenem Zustand zu weich ist. Wenn man diesem Nachteil durch eine stärkere Vernetzung oder geringere Hydrophilie entgegenwirken will, so geht mit der mechanischen Empfindlichkeit zugleich die wasserspreitende Wirkung zurück. Siliciumdioxid und verschiedene andere Oxide von
15 Metallen oder Halbmetallen vereinigen zwar die Vorteile großer Härte und guter Benetzbarkeit durch Wasser ohne zu quellen, haben aber den Nachteil, daß sie überhaupt nicht haften.

20 In dem Maße, wie zur Verankerung der Oxide auf der Kunststoffoberfläche Bindemittel verwendet werden, geht die Benetzbarkeit der Oxide und damit die wasserspreitende Wirkung der Beschichtung zurück, und es treten die Nachteile der Bindemittel hervor: mechanische Empfindlichkeit im Falle hydrophiler Bindemittel und ungenügende Wasserspreitung im Falle hydrophober Bindemittel.

25 In DE-A 34 00 079 wurde vorgeschlagen, eine im wesentlichen ganz aus Siliciumdioxid oder anderen Metalloxiden kolloidaler Teilchengröße bestehende, wasserspreitende Schicht, die selbst eine ungenügende Haftfestigkeit an der Kunststoffschicht hat, mittels einer haftvermittelnden Schicht aus einem in Wasser nicht löslichen und
30 im wesentlichen nicht quellbaren organischen Polymeren mit polaren Gruppen an die wasserabstoßende Oberfläche eines Kunststoffformkörpers fest haftend zu binden.

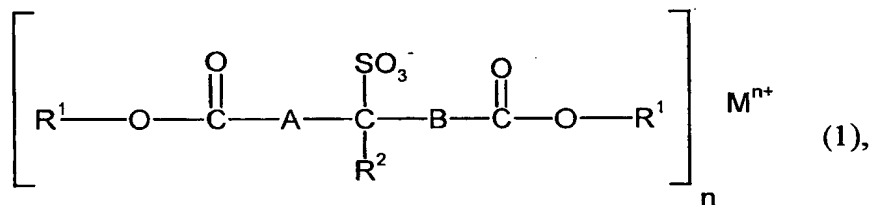
Die Verwendung dieser haftvermittelnden Schicht oder anderer sogenannter Primer-
schichten zur besseren Verbindung der wasserspreitenden Schicht mit der Kunststoff-
oberfläche macht einen zusätzlichen Verfahrensschritt bei der Beschichtung erforder-
lich, wodurch die Herstellung von beschichteten Formkörpern komplizierter und auf-
wendiger wird.

Alle genannten Beschichtungsmittel weisen den Nachteil auf, daß sie aus organi-
schen Lösungsmitteln aufgetragen werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel bereit-
zustellen, die sich zur Herstellung wasserspreitender, transparenter Beschichtungen
auf Formkörpern eignen und die eine ausgezeichnete Haftfestigkeit ohne Haftver-
mittlerschicht bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Bereitstellung eines Beschich-
tungsmittels, das somit Gegenstand der Erfindung ist, enthaltend

A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine
Formel (1)



worin

R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

- A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- 5 B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- n 1, 2, 3 oder 4 und
- M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,
- 10 B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,
- 15 C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

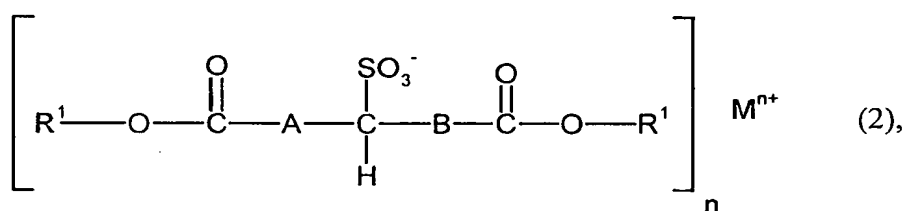
20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Herstellung von transparenten, wasserspreitenden Beschichtungen auf Formkörpern jeglicher Art, bevorzugt auf Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus Glas.

25 Aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können wasserspreitende, transparente Beschichtungen auf Formkörpern hergestellt werden. Die Beschichtungen weisen eine ausgezeichnete Haftfestigkeit bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit auf. Haftvermittlerschichten werden nicht benötigt. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt darin, daß sie überwiegend Wasser und damit nur geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten. Dies hat

30 ökonomische und ökologische Vorteile zur Folge.

Bei den durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen, die als Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt werden, handelt es sich um Sulfondicarbonsäurediester. Diese werden entweder als freie Säure (d.h. $n = 1$ und $M^{n+} = H^+$) oder als Salze eingesetzt. Falls die Salze eingesetzt werden, können dies die Salze beliebiger Kationen sein. Beispielsweise seien genannt: Elementkationen, organische oder anorganische Molekülkationen oder organische oder anorganische Komplexkationen. Auch Gemische verschiedener Kationen können verwendet werden.

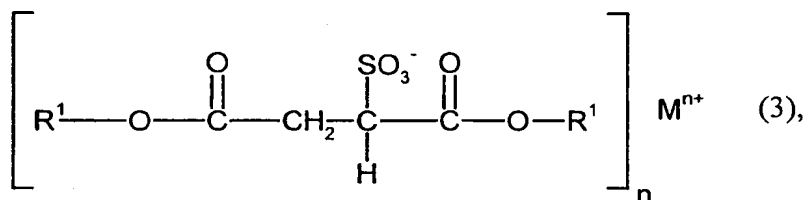
- 10 Bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (2)



worin

- 15 R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,
- A eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
- 20 B eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,
- n 1 oder 2 und
- 25 M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind Verbindungen repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)



worin

5

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

10 M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist.

Unter diesen sind die Alkalisalze oder die Erdalkalisalze oder deren Gemische bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkalisalze. Als Beispiel sei Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz genannt.

15

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können nach bekanntem Verfahren hergestellt werden. Zum Teil sind sie kommerziell erhältlich.

20

Die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindungen können als Reinsubstanz oder als Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zur Herstellung der Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie als Lösung eingesetzt. Beispielsweise kann das Handelsprodukt Dapro®U99 der Firma Daniel Products Company, Inc., New Jersey, USA eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um eine Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylen-

25

glykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester).

5 Falls die durch die allgemeine Formel (1) repräsentierte Verbindung als Lösung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingesetzt wird, hat dies zur Folge, daß das Beschichtungsmittel über die genannten drei Komponenten A, B und C hinaus noch weitere Stoffe, nämlich die Lösungsmittel der Lösung der durch die allgemeine Formel (I) repräsentierten Verbindung, enthält. Die Lösung der durch die allgemeine Formel (1) repräsentierten Verbindung soll bevorzugt eine Konzen-
10 tration von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 %, haben.

Als erfindungsgemäße wasserunlösliche Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls werden bevorzugt Oxide von Elementen der 3. oder 4. Hauptgruppe oder der 2., 3.,
15 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielhaft seien genannt: Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Chromoxid, Indiumoxid, Zirkonoxid und Eisenoxide sowie Pigmente, insbesondere transparente Pigmente. Die erfindungsgemäßen Oxide können geringe Mengen anderer Elemente als Dotierungsmittel enthalten.

20 Besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Beispielhaft seien genannt: Aluminiumoxid oder Siliciumoxid.

25 Ganz besonders bevorzugt werden Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. Unter diesen ist Siliciumdioxid am meisten bevorzugt.

30 Die erfindungsgemäßen Oxide eines Metalls oder Halbmetalls werden vorzugsweise als Sol, d.h. als wäßrige, kolloidale Lösung verwendet, das vorzugsweise eine Kon-

zentration 10 bis 50 Masse-% des Metalloxids aufweist und dessen Teilchen im Mittel bevorzugt weniger als 5 µm Durchmesser haben.

5 Vorzugsweise liegen in dem erfindungsgemäßen Sol die Oxid-Teilchen in einer durchschnittlichen Größe von weniger als 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 nm, vor. Die Teilchengröße wird mittels einer Ultrazentrifuge ermittelt.

10 Das erfindungsgemäße Gemisch aus einer Säure und Wasser besteht zu mehr als 90 % aus Wasser. Bevorzugt besteht es zu mehr als 95 %, besonders bevorzugt zu mehr als 98 % aus Wasser. Es kann organische oder anorganische Säuren enthalten. Bevorzugt werden schwache Säuren verwendet. Schwache Säuren sind solche Säuren, die einen pK_s -Wert von größer als 2 haben. Besonders bevorzugt werden aliphatische Carbonsäuren verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird Essigsäure verwendet.

15 Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 0,005 bis 2 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,4 Gew.-Teile der Komponente A.

20 Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel enthält 1 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-Teile der Komponente B.

25 Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel hat einen pH-Wert von kleiner als 6, bevorzugt von kleiner als 5.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können gegebenenfalls noch weitere Komponenten wie z.B. Tenside und organische Lösungsmittel zur besseren Benetzung des Substrates sowie Verlaufsmittel oder Entschäumer enthalten.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt vorzugsweise, indem man das Sol des zum Einsatz kommenden Oxids eines Metalls oder Halbmetalls in Wasser herstellt oder ein handelsübliches Sol mit Wasser auf die gewünschte Konzentration in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel verdünnt, anschließend vorteilhafterweise einen schwach sauren pH, beispielsweise durch Zugabe von Essigsäure, einstellt und die für die Beschichtungsmittel vorgesehene Menge der Komponente A des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels hinzufügt.

Vorteilhafterweise wird das Beschichtungsmittel und gegebenenfalls auch das gegebenenfalls zum Einsatz kommende Sol des Oxids eines Metalls oder eines Halbmetalls filtriert, so daß die jeweilige Zusammensetzung nur Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von bevorzugt weniger als 5 µm enthält.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können nach allen bekannten Verfahren auf die zu beschichtenden Formkörper aufgebracht werden, so zum Beispiel durch Streichen, Gießen, Walzen, Sprühen oder jede andere bekannte Methode. Es ist auch möglich, Formkörper durch Eintauchen in die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel zu beschichten, wobei sich diese Verfahrensweise insbesondere für Formkörper mit Hohlräumen wie z.B. Stegdoppelplatten eignet, da die Formkörper auf diese Art und Weise auch von innen beschichtet werden können.

Zur Herstellung der wasserspreitenden, transparenten Beschichtung auf den Formkörpern ohne eine Haftvermittlerschicht wird das aufgebrachte erfindungsgemäße Beschichtungsmittel bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 155°C, besonders bevorzugt bei 110 bis 135°C, getrocknet und eingebrannt. Die Dauer dieses Trocknungs- und Einbrennschrittes richtet sich nach der Menge des aufgetragenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und kann, erforderlichenfalls durch einfache Versuche vom einschlägigen Fachmann festgelegt werden.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Mengen von 3 bis 15 g/m², besonders bevorzugt in Mengen von von 6 bis 12 g/m² auf den zu be-

schichtenden Formkörper aufgetragen. Die Beschichtung eines Kunststoffformkörpers mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann nach oder aber bereits während dessen Herstellung erfolgen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich zur Beschichtung von Formkörpern jeglicher Art. Vorzugsweise werden Formkörper aus Glas verwendet. Weiterhin werden vorzugsweise Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen verwendet. Bevorzugt sind dies transparente thermoplastische Kunststoffe. Insbesondere sind dies Formkörper aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyester oder Polycarbonat, vorzugsweise aus Polycarbonat.
- 10

Zur Beschichtung geeignete thermoplastische Kunststoffe sind zum Beispiel beschrieben in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien. Die Kunststoffe können Additive enthalten.

15

Erfindungsgemäß kann insbesondere jedes Polycarbonat beschichtet werden.

- Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate kann verwendet werden.
- 20

Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden.

- 25 Die Polycarbonate können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in US-A 3 821 315, US-A 3 189 662 und US-A 3 832 419 beschrieben.

- Bevorzugte Polycarbonate sind solche auf Basis der Bisphenole der allgemeinen Formel (4)
- 30



worin Z ein divalenter organischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

5

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind Bisphenole, die zu den folgenden Gruppen gehören:

- Dihydroxydiphenyle,
- 10 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
- Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
- Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
- Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
- Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
- 15 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
- Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide und
- α, α' - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.

Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder
20 Halogenierung an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4).

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:

25

- Hydrochinon,
- Resorcin,
- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
- 30 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,
- 1,1- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol,

- 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan,
1,1- Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan,
5 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan,
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan
1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
10 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A),
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5 -dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
15 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d.h. Bisphenol M) und
 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol.
- 20 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.
- 25 Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (4) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.
- 30 Verfahren zur Herstellung der genannten Bisphenole sind zum Beispiel beschrieben in der Monographie H. Schnell, „Chemistry and Physis of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney,

1964 und in US-A 3 028 635, in US-A 3 062 781, in US-A 2 999 835, in US-A 3 148 172, in US-A 2 991 273, in US-A 3 271 367, in US-A 4 982 014, in US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, in DE-A 2 063 050, in DE-A 2 036 052, in DE-A 2 211 956, in DE-A 3 832 396, und in FR-A 1 561 518 sowie in den Japanischen Offenlegungsschriften mit den Anmeldenummern 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986.

Die Herstellung von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan ist z.B. beschrieben in US-A 4 982 014.

Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlesäureestern nach dem Schmelzumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kirchner und P.R. Müller „Polycarbonate“ in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117 bis 299.

Das Schmelzumesterungsverfahren ist besonders beschrieben in H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Band 9, S. 44-51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in DE-A 1 031 512, in US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 und in US-A 5 399 659.

Kohlensäurediester, die zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelzesterungsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Diarylester der Kohlensäure, wobei die beiden Arylreste bevorzugt jeweils 6 bis 14 C-Atome haben. Vorzugsweise werden die Diester der Kohlensäure auf der Basis von Phenol oder
5 alkylsubstituierten Phenolen, also zum Beispiel Diphenylcarbonat oder Dikresylcarbonat, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der molaren Masse (\bar{M}_w), welches sich z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung bestimmen läßt, von 10 000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt
10 haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12 000 bis 80 000 g/mol.

Die mittlere molare Masse der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann zum Beispiel in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt
15 werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenylol, Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-
20 (1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

25 Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.
30

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid, 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und α,α,α' -Tris-(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.

Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol.-% bis 2 Mol.-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

- Zur Modifizierung der Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten übliche Additive zugemischt und/oder auf die Oberfläche der Formkörper aufgebracht werden. Übliche Additive sind zum Beispiel: Füllstoffe, Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren), Antistatika, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weiter geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München Wien, 1989.
- 5
- 10 Den erfindungsgemäßen Polycarbonaten können andere Polymere zugemischt werden, wodurch sogenannte Polymerblends erhalten werden. Beispielsweise können Blends aus den erfindungsgemäßen Polycarbonaten und Polyolefinen, insbesondere ABS-Polymeren, hergestellt werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel und die damit beschichteten Formkörper können z.B. zur Herstellung von Verschiebungen, z.B. für Gewächshäuser, verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung in den nachstehenden Beispielen näher erläutert.

Herstellung der Beschichtungsmittel:**Beschichtungsmittel A**

5 Zu 416,7 g vollentsalztem Wasser werden unter Rühren 83,3 g Kieselöl (Levasil® 300F der Firma Bayer AG), das vorher durch ein 5 µm Filter filtriert wurde, hinzugegeben. Die wäßrige Suspension wird dann mit 98 %iger Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,8 eingestellt und mit 1,5 g Dapro® U99 (einer Lösung von 40 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 43 g 2-Butoxyethanol, 4 g
10 Ethanol, 3 g Wasser und 10 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester)) versetzt.

Levasil® 300F ist ein anionisch stabilisiertes Kieselöl der Bayer AG mit einer mittleren Teilchengröße von 7 bis 8 nm bzw. einer spezifischen Oberfläche von
15 300 m²/g. Levasil® 300F hat einen Feststoffgehalt von 30 Masse-% und einen pH-Wert von ca. 9,8. Es enthält eine geringe Mengen von $\leq 0,2$ Gew.-% an Formaldehyd gegen Mikroorganismenbefall.

Beschichtungsmittel B

20 Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle von Dapro® U99 werden jedoch 0,675 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz in 0,825 g 2-Butoxyethanol hinzugegeben.

25

Beschichtungsmittel C

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel A. Anstelle der genannten Lösung werden jedoch 0,621 g Sulfonbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-
30 Natriumsalz, 0,054 g Polyethylenglykol (Zahlenmittel der Molmasse: 1 000) in 0,754 g 2-Butoxyethanol und 0,0705 g Ethanol hinzugegeben.

Beschichtungsmittel D

Die Herstellung erfolgt analog Beschichtungsmittel C. Anstelle des Polyethylenglykols werden 0,062 g Polyethylenglykol-Fettsäureester (Gemisch basierend im wesentlichen auf Polyethylenglykol-Ölsäureester, Polyethylenglykol-Palmitinsäureester und Polyethylenglykol-Stearinsäureester) hinzugegeben.

Beschichtung von Polycarbonat-Hohlkammerplatten

Hohlkammerplatten aus einem verzweigten aromatischen Polycarbonat (relative Lösungsviskosität 1,315 gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polycarbonat in 100 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur), wie sie für den Gewächshausbau verwendet werden, wurden jeweils mit den Beschichtungsmittel A bis D im Flutverfahren einseitig beschichtet und anschließend bei 130°C 0,5 h lang getrocknet. Die Schichtdicken lagen bei ca. 0,3 µm (Dickenmeßgerät ETA-SD-30, Fa. ETA-Optik; Interferenzverfahren). Die Beschichtungen waren ohne Oberflächenstörungen und zeigten keine Interferenzmuster. Die Benetzung mit Wasser war gleichmäßig. Der Randwinkel des Wassers lag unter 1°.

Dampftest (100°C)

Als weiterer Test wurde der Dampftest durchgeführt. Hierbei werden die Hohlkammerplatten einer 100°C heißen abgeschlossenen Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt. Es wird beobachtet, wann der wasserspreitende Effekt verschwindet und die erste Tropfenbildung erfolgt.

Ergebnis:

| | Beschichtungsmittel | Lebensdauer der Beschichtung im Dampftest |
|--------------------|------------------------|--|
| Beispiel | A | über 3 Stunden |
| Vergleichsbeispiel | Copolyacrylat/Kieselöl | 30 Minuten |

Im Falle des Vergleichsbeispiels war nach 30 Minuten eine deutliche Ablösung der Beschichtung unter bräunlicher Verfärbung der Wassertropfen zu beobachten.

Modellgewächshaustest

Die beschichteten Polycarbonat Hohlkammerplatten wurden in einem Winkel von 60° mit der beschichteten Seite nach unten an der Decke eines Modellgewächshauses befestigt, so daß die wasserspreitende Wirkung durch Beobachtung der Tröpfchenbildung verglichen werden konnte. In dem Modellgewächshaus wurde mittels einer Heizquelle Wasser verdampft, so daß sich eine Temperatur von 50°C und eine Luftfeuchtigkeit von 100% einstellte.

15

Die Platten wurden 6 h unter diesen Bedingungen belassen und anschließend in einem trockenen Heizschrank 4h bei 40°C erhitzt. Anschließend wiederholte man die Prozedur im Modellgewächshaus und im Heizschrank immer abwechselnd, solange bis der wasserspreitende Effekt verschwand (ersichtlich an der Tropfenbildung auf der Platte).

20

Vergleichsweise wurden drei kommerziell erhältliche Polycarbonathohlkammerplatten, die mit einer wasserspreitenden Beschichtung, wie sie für den Gewächshausbau verwendet werden, mitgetestet.

25

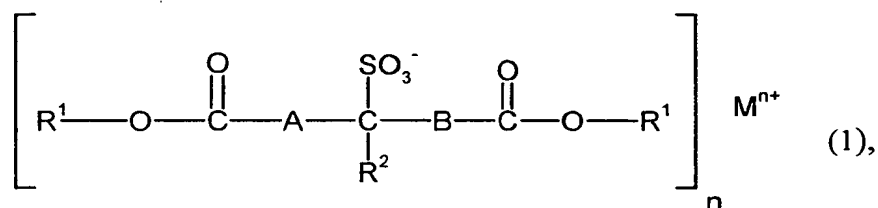
Ergebnis:

| | Beschichtung | Lebensdauer der Beschichtung (in Zyklen) |
|----------------------|------------------------------------|---|
| Beispiel 1 | A | >80 |
| Beispiel 2 | B | >80 |
| Beispiel 3 | C | >80 |
| Beispiel 4 | D | >80 |
| Vergleichsbeispiel 5 | Copolyacrylat/Kiesel- sol | >80 |
| Vergleichsbeispiel 6 | Polyvinylpyrrolidon/Kiesel- sol | 15 |
| Vergleichsbeispiel 7 | Tensid/Kiesel- sol | 15 |

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel enthaltend

5 A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (1)



worin

10

R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

15

A eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

20

B eine Einfachbindung oder ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

n 1, 2, 3 oder 4 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

25

B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls,

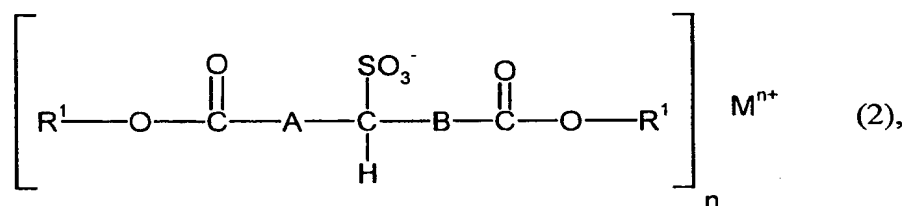
- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches aus einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

5 mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (2)

10



worin

15

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

A eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

20

B eine Einfachbindung oder ein divalenter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

25

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe oder der 2., 3., 4., 5., 6. 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,

5

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

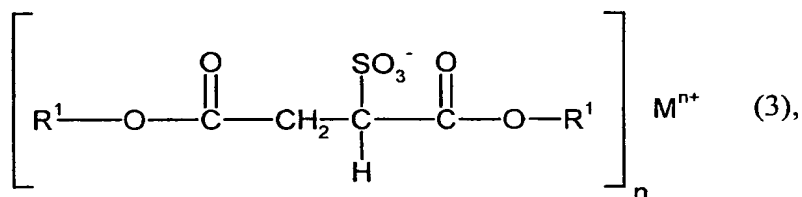
mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

10

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)

15



worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,

20

n 1 oder 2 und

M^{n+} ein n-fach-positiv geladenes Kation ist,

25

- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides oder mehrerer wasserunlöslicher Oxide eines Metalls oder eines Halbme-

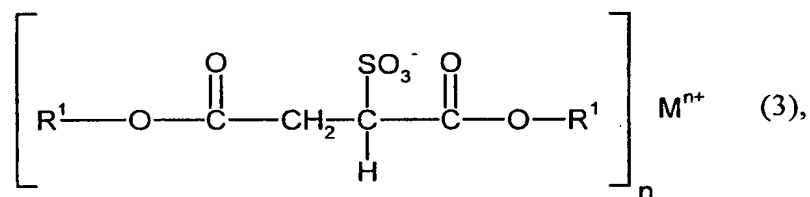
talls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer schwachen Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsgemittels kleiner als 6 ist.

4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (3)



worin

R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-30 C-Atomen,

n 1 oder 2 und

M^{n+} ein Alkalimetallkation (für $n = 1$) oder ein Erdalkalimetallkation (für $n = 2$) ist,

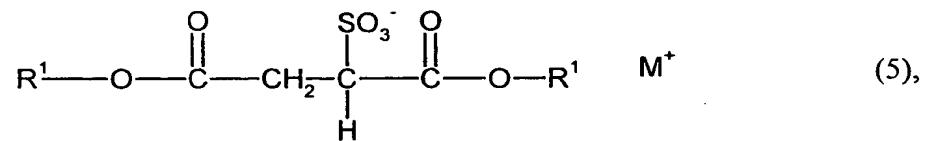
- B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

- C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemischs einer schwachen Säure und Wasser, das zu mehr als 90% aus Wasser besteht,

5 mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

5. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

- 10 A) 0,005 bis 2 Gewichtsteile einer Verbindung repräsentiert durch die allgemeine Formel (5)



worin

- 15 R^1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1-30 C-Atomen und

M^+ ein Alkalimetallkation ist,

- 20 B) 1 bis 20 Gewichtsteile eines Sols eines wasserunlöslichen Oxides eines Metalls oder eines Halbmetalls aus der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

- 25 C) 80 bis 100 Gewichtsteile eines Gemisches einer schwachen Säure und Wasser, das zu mehr als 90 % aus Wasser besteht,

mit der Maßgabe, daß der pH-Wert des Beschichtungsmittels kleiner als 6 ist.

6. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus Glas.
- 5 7. Verwendung des Beschichtungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung transparenter, wasserspreitender Beschichtungen auf Formkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper transparent ist.
10
9. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyester oder Polycarbonat besteht.
15
10. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus Polycarbonat besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/04179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D1/00 C03C17/00 C09K3/18 C08J7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C03C C09K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 98 03607 A (HAYAKAWA MAKOTO ; TOTO LTD (JP); KANNO MITSUYOSHI (JP)) 29 January 1998 (1998-01-29) & EP 0 913 447 A (TOTO LTD) page 2, line 7 - line 12 page 3, line 20 - line 28 page 5, line 15 - line 46 page 6, line 16 - line 18 page 7, line 47 - line 49 page 8, column 34, line 55 page 9, line 15 - line 28 ---- | 1-10 |
| A | WO 96 18691 A (MINNESOTA MINING & MFG) 20 June 1996 (1996-06-20) page 6, line 1 - line 6 page 25, line 6 - line 28 page 38, line 20 - line 34 ----- -/-- | 1-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1999

Date of mailing of the international search report

27/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04179

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 003, 31 March 1997 (1997-03-31) & JP 08 292301 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 5 November 1996 (1996-11-05) abstract page 3</p> <p>---</p> | 1-6 |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 080 (C-409), 11 March 1987 (1987-03-11) & JP 61 235468 A (KASHIYUU KK), 20 October 1986 (1986-10-20) abstract</p> <p>-----</p> | 1-5 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04179

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 9803607 | A | 29-01-1998 | AU 3461397 A EP 0913447 A JP 10081840 A | 10-02-1998 06-05-1999 31-03-1998 |
| WO 9618691 | A | 20-06-1996 | AU 4372396 A CA 2204515 A EP 0797630 A JP 10510576 T US 5873931 A | 03-07-1996 20-06-1996 01-10-1997 13-10-1998 23-02-1999 |
| JP 08292301 | A | 05-11-1996 | NONE | |
| JP 61235468 | A | 20-10-1986 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/04179

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D1/00 C03C17/00 C09K3/18 C08J7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C03C C09K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 98 03607 A (HAYAKAWA MAKOTO ;TOTO LTD (JP); KANNO MITSUYOSHI (JP)) 29. Januar 1998 (1998-01-29) & EP 0 913 447 A (TOTO LTD) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 28 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 46 Seite 6, Zeile 16 - Zeile 18 Seite 7, Zeile 47 - Zeile 49 Seite 8, Spalte 34, Zeile 55 Seite 9, Zeile 15 - Zeile 28 --- | 1-10 |
| A | WO 96 18691 A (MINNESOTA MINING & MFG) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 25, Zeile 6 - Zeile 28 Seite 38, Zeile 20 - Zeile 34 --- | 1-10 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 003, 31. März 1997 (1997-03-31) & JP 08 292301 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 5. November 1996 (1996-11-05) Zusammenfassung Seite 3 | 1-6 |
| A | ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 080 (C-409), 11. März 1987 (1987-03-11) & JP 61 235468 A (KASHIYUU KK), 20. Oktober 1986 (1986-10-20) Zusammenfassung ----- | 1-5 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 99/04179

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 9803607 A | 29-01-1998 | AU 3461397 A EP 0913447 A JP 10081840 A | 10-02-1998 06-05-1999 31-03-1998 |
| WO 9618691 A | 20-06-1996 | AU 4372396 A CA 2204515 A EP 0797630 A JP 10510576 T US 5873931 A | 03-07-1996 20-06-1996 01-10-1997 13-10-1998 23-02-1999 |
| JP 08292301 A | 05-11-1996 | KEINE | |
| JP 61235468 A | 20-10-1986 | KEINE | |